4.

#### End of Result Set

Generate Collection

L16: Entry 44 of 44

File: DWPI

Sep 15, 1983

DERWENT-ACC-NO: 1983-765468

DERWENT-WEEK: 198338

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: <u>Drinking</u>- or waste-water purificn. - by adding aq. di:sodium hydrogen phosphate soln. and opt. calcium ion-contg. soln. to ppte. impurities

INVENTOR: JAVONVIC, D

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE - - JOVANOVIC P

CODE

JOVAI

PRIORITY-DATA: 1982DE-3206851 (February 26, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES MAIN-IPC

DE 3206851 A September 15, 1983

008

INT-CL (IPC): C02F 1/58

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3206851A

BASIC-ABSTRACT:

Waters are purified by adding an aq. Na2HPO4 soln. (A), and, at water hardness below 7 deg.German hardness, also an aq. Ca ion-contg. soln. (B). The ppte. formed is sepd.

The water to be purified is opt. neutralised to pH 6-8 before adding the solns. (A) and (B). (A) is esp. a 14% lightly alkaline soln. of Na2HPO4. (B) is a 4% lightly alkaline CaCl2 soln. prepd. esp. by dissolving CaCO3 in dil. HCl.

The new low-cost proces-dcaprocess can be used for purifying <u>drinking</u> water or for clarifying waste waters. Dissolved impurities, esp. heavy metal cpds., partic. Pb and Cd, are pptd., e.g. as complex Na-Ca-heavy metal phosphates. Water hardness can be reduced by 50%. Purified water pH is unchanged.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: DRINK WASTE WATER PURIFICATION ADD AQUEOUS DI SODIUM HYDROGEN PHOSPHATE SOLUTION OPTION CALCIUM ION CONTAIN SOLUTION PRECIPITATION IMPURE

DERWENT-CLASS: D15

CPI-CODES: D04-A01G; D04-B09;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1983-089566

## (9) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

# **® Off nl gungsschrift** <sub>(1)</sub> DE 3206851 A1

C02F1/58 C 02 F 1/62 C 02 F 1/52

(51) Int. Cl. 3;



**DEUTSCHES PATENTAMT**  (21) Aktenzeichen: P 32 06 851.4 Anmeldetag: 26. 2.82 (43) Offenlegungstag: 15. 9.83

7 Anmelder:

Jovanovic, Petar, Dr., 6145 Lindenfels, DE

② Erfinder:

Jovanović, Dušan, Prof. Dr., 11000 Beograd, YU



(54) Verfahren zum Reinigen von Wässern

Das neue Verfahren zur Reinigung von Wässern beruht auf der Ausfällung der gelösten Verunreinigungen, insbesondere der Schwermetallverbindungen und ganz besonders von Blei und Kadmium mittels einer Na2HPO4-Lösung, wobei in dem Falle, in dem das zu reinigende Wasser wenig Calzium enthält, zugleich eine Calzium-Ionen enthaltende Lösung zugegeben wird. Die Verunreinigungen werden dabei in Form eines flockigen Niederschlags abgeschieden, der abgetrennt wird.

# RASPER & SANDMANN Patentanwalte

Dr. phil. nat. J. Rasper Diplomchemiker Bierstadter Höhe 22 6200 WIESBADEN Tel. 06121 / 562842 Telex 4 187 401 smz rasper

Dr. jur. J. Sandmann Diplomingenieur Hirtenstraße 19 8012 OTTOBRUNN b.München Tel. 089/6013894

Amtl. Aktenz.:

Mein Zeichen: JOV 1

Anmelder:

Dr. Petar JOVANOVIC

6145 Lindenfels

Verfahren zum Reinigen von Wässern

#### Patentansprüche:

- Verfahren zum Reinigen von Wässern, dadurch gekennzeichnet, daß zu dem zu reinigenden Wasser eine wäßrige Lösung
   von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> sowie bei einer Wasserhärte < etwa 7°dH eine Calzium-Ionen enthaltende wäßrige Lösung gegeben werden und der sich bildende Niederschlag abgetrennt wird.</li>
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
  das zu reinigende Wasser vor der Zugabe dieser Lösungen ge10 gebenenfalls auf einen pH-Wert von 6 8 neutralisiert wird.
  - 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine etwa 14%-ige,leicht alkalische Lösung von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> verwendet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
   als die Calzium-Ionen enthaltende Lösung eine etwa 4%-ige, leicht alkalische CaCl<sub>2</sub>-Lösung verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung verwendet wird, die durch Auflösen von  ${\rm CaCO}_3$  in verdünnter HCl zubereitet worden ist.

. - - - -

.

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Reinigen von Wässern, wie Trinkwasser, Abwässern etc. Das neue Verfahren ist dadurch ausgezeichnet, daß in dem Wasser gelöste Verunreinigungen, insbesondere metallische und ganz besonders Schwermetallverbindungen ausgefällt werden.

Die Reinigung von Wässern geschieht auf unterschiedliche Weise (s. z.B. GWA, Ausgabe No. 43, "Literaturstudie zur weitergehenden Abwasserreinigung," RW Techn. Hochschule

10 Aachen 1980), beispielsweise durch Klärung unter Zusatz von Aluminium- und/oder Eisenverbindungen, mittels Ionenaustauschern oder neuerdings unter Verwendung von Polyelektrolyten. In jüngster Zeit ist ein neuartiges, MRS (Metal Recovery Sorbent) genanntes Fällungsmittel vorgeschlagen

15 worden (Literaturberichte über Wasser, Abwasser, Luft und feste Abfallstoffe, Bd. 29, Heft 2, S. 100-247). Damit wird zwar im allgemeinen eine zufriedenstellende Reinigung erzielt, jedoch sind die heute angewandten Wasserrreinigungsverfahren relativ kostspielig und verlangen umfangreiche An-20 lagen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Wässer unterschiedlicher Art und Herkunft auf eine höchst einfache Weise wirksam gereinigt und insbesondere von solchen gesundheitsschädigenden Stoffen, wie Schwermetallen befreit werden können, in25 dem die Wässer mit einer alkalischen Lösung von Natriumhydrogenphosphat behandelt werden. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> hat sich als ein
äußerst wirksames und gründliches Fällungsreagenz herausgestellt, das mit den im Wasser enthaltenen Verunreinigungen
teils reagiert, teils diese Verunreinigungen in einem sich
30 bildenden, meist flockigen Niederschlag mitreißt. Die vorstehend genannte Ausfällung, bzw. Bildung eines groben Niederschlags ist jedoch von der gleichzeitigen Anwesenheit von

Calzium-Ionen abhängig. Der in den üblichen Wässern vorliegende Calziumgehalt ist jedoch im allgemeinen ausreichend; erst bei Wässern mit einer Härte von weniger als etwa 7°dH ist bei der Zugabe der Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lösung zugleich die Zugabe einer Calzium-Ionen enthaltenden Lösung erforderlich. Hieraus kann geschlossen werden, daß es sich bei dem Niederschlag um ein Natrium-Calzium-Phosphat, bzw. bei Anwesenheit von Schwermetallen,um ein komplexes Natrium-Calzium-Schwermetallphosphat handelt.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren ist außerordentlich leicht durchzuführen, da es nur der Zugabe einer Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lösung und gegebenenfalls einer Ca-Ionen enthaltenden Lösung bedarf, und da der Fällungsniederschlag sich leicht bildet und unschwierig abzutrennen ist, beispielsweise durch Se-15 dimentieren, Filtrieren oder Zentrifugieren. Der erforderliche Chemikalienbedarf ist gering, da es sich gezeigt hat, daß eine völlige Entfernung von z.B. Blei- und Kadmium-Verunreinigungen mit meist geringeren Mengen an dem erfindungsgemäßen Fällungsmittel möglich ist als mit herkömm-20 lichen Fällungsmitteln. Da auch keine komplizierte Anlage erforderlich ist und der abgetrennte Schlamm keine Umweltprobleme mit sich bringt, ist das erfindungsgemäße Verfahren in Betrieben jeder Größe und Eigenart anwendbar, und bereits vorhandene Flockungseinrichtungen (Dosiergefäße, 25 Rührer, Becken usw.) können benutzt werden.

Die verwendeten Fällungsmittel sind wässrige Lösungen. Die Konzentration der in ihnen gelösten Salze kann zwar innerhalb eines schmalen Bereiches variieren, soll jedoch bei etwa 10-20 %, vorzugsweise bei etwa 14 % für Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und 30 bei etwa 2 - 6 %, vorzugsweise bei etwa 4 % für CaCl<sub>2</sub> liegen; ihre Volumina werden dann dem jeweiligen Anwendungsfall angepaßt. Auch die Reinheit der zur Anwendung kommenden Salze kann den Erfordernissen entsprechend gewählt werden, je nachdem, ob es um die Reinigung von Trinkwasser oder um die 35 Klärung von Abwässern geht.

Da, wie bereits erwähnt wurde, die Mitverwendung einer Calzium-Ionen enthaltenden Lösung von der Härte des zu reinigenden Wassers abhängt, ist diese vorher nach bekannten
Methoden zu bestimmen. Auch der pH-Wert des Wassers ist
vorher zu bestimmen; gegebenenfalls ist mittels Säuren oder
Alkalien das Wasser zu neutralisieren, da die besten Ergebnisse bei pH-Werten von etwa 6 - 8 erzielt werden.

Schließlich ist es empfehlenswert, den Gehalt des zu reinigenden Wassers an Verunreinigungen, insbesondere an Metallen
10 zu bestimmen, um den Einsatz der Fällungsmittel in engsten
Grenzen halten zu können. Derartige Voruntersuchungen sind
jedoch mit geringstem Aufwand und herkömmlichen Mitteln
leicht durchführbar. Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

# 15 <u>Beispiel 1: Reinigung von Abwässern aus der Kunstfaserer-</u> <u>zeugung</u>

Die Abwasserproben, von verschiedenen Arbeitsprozessen stammend, enthielten 30 - 80 mg/l Zink, waren sauer und besassen eine Härte von etwa 4°dH. Es wurde mit NaOH-

- 20 Lösung auf pH 7 neutralisiert. Zu dem Abwasser wurde langsam eine etwa 14-%ige wässrige, leicht alkalische Lösung von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> in einer Menge von 2-3 ml/l und gleichzeitig eine etwa 4-%ige wässrige Lösung von CaCl<sub>2</sub> in einer Menge von 1-1,5 ml/l gegeben, bis eine deutliche Trübung erkennbar
- 25 war. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Fällungsmittelzugabe abgebrochen. Aus der Trübung entwickelten sich bald grobe Flocken, die sich nach etwa 10 min. auf dem Boden des Fällungsgefäßes absetzten. Das Wasser wurde filtriert und analysiert; sein pH-Wert war unverändert, der Zinkgehalt betrug bei allen
- 30 Versuchen 2 8 % des Ausgangswertes.

Die Na $_2$ HPO $_4$ -Lösung war folgendermaßen zubereitet worden: 20 Gewichtsteile Na $_2$ HPO $_4$  . 12 H $_2$ O (19,6 % P $_2$ O $_5$ ) von tech-

nischer Reinheit, wurden in 250 Volumenteilen Wasser aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden 100 Volumenteile 5 %-ige NaOH-Lösung gegeben.

Die CaCl<sub>2</sub>-Lösung war wie folgt zubereitet worden: 4 Ge5 wichtsteile CaCO<sub>3</sub> (gekörnter Marmorabfall) wurden mit 50
Volumenteilen Wasser vermengt. Zu dieser Suspension wurde
6 n HCl (technische Qualität) gegeben, bis sich das CaCO<sub>3</sub>
gelöst hatte. Dann wurde mit Wasser auf 600 Volumenteile aufgefüllt und mit 5 %-iger NaOH-Lösung auf pH\_8,5 eingestellt.

### 10 Beispiel 2: Reinigung des Abwassers aus einem Galvanisierungsbecken

Dieses Abwasser enthielt große Mengen an Nickel, Kadmium und anderen Metallen und war stark sauer. Es wurde vor der Reinigung mit Leitungswasser auf etwa das 5 - 10-fache Volumen verdünnt und mit einer 10 %-igen NaOH-Lösung neutralisiert. Die Fällung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. In dem gereinigten Wasser wurde ein Nickelgehalt bestimmt, der 5 % des Ausgangswertes entsprach, und Kadmium konnte überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden.

### 20 Beispiel 3: Reinigung von Abwässern aus Bleibergwerken

Die Abwässer stammen aus unterschiedlichen Arbeitsprozessen. Ihr pH-Wert lag im Durchschnitt bei etwa 5. Da die Wasserhärte bei etwa 9°dH lag, genügte als Fällungsreagenz eine Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lösung gemäß Beispiel 1, jedoch wurde zunächst neutralisiert. Die Weiterbehandlung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. In dem gereinigten Wasser konnte kein Blei mehr nachgewiesen werden.

In allen beschriebenen Beispielen konnte das gereinigte Wasser ohne weitere Behandlung in den Vorfluter geleitet werden. Der

Phosphatgehalt überstieg in keinem Falle 2 mg/l. Der Rest-Phosphatgehalt kann gegebenenfalls durch eine Nachfällung mit  $\operatorname{CaCl}_4$ -Lösung auf noch niedrigere Werte gebracht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann chargenweise durchge5 führt werden; es kann aber auch kontinuierlich erfolgen, wobei die Fällungsmittellösungen dem seiner Zusammensetzung
nach bekannten Wasser mittels Dosimeter zugeführt werden und
der anfallende Schlamm über geeignete Sedimentations- oder
Filtriervorrichtungen abgetrennt wird. Ein Abstehen des
10 Wassers für etwa 15 min ist jedoch in jedem Falle zweckdienlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders wirksam bei der Entfernung von Blei und Kadmium aus Wässern beliebiger Art. Bei dem Verfahren wird jedoch auch die Härte des Wassers 15 um etwa 50 % vermindert. Feinteilige dispergierte Partikeln werden mit dem voluminösen, flockigen Niederschlag mitgerissen.

Das neue Verfahren hat gegenüber den herkömmlichen Reinigungsverfahren wesentliche Vorteile: Der pH-Wert des gereinig20 ten Wassers ist unverändert, also neutral, während bisher
wegen der mehr oder weniger starken alkalischen Reaktion
eine zusätzliche Neutralisation erforderlich ist. Die Kosten
des Verfahrens sind niedrig und liegen bei etwa DM 0,01 0,10/m<sup>3</sup> Wasser.